



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 23/00, C08J 9/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/38048</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月16日(16.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01119</p> <p>(22) 国際出願日 1997年4月1日(01.04.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/84124 1996年4月5日(05.04.96) JP 特願平8/264726 1996年10月4日(04.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 最上健二(MOGAMI, Kenji)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市島飼西5-5-31-102 Osaka, (JP) 御林 毅(MIHAYASHI, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒673 兵庫県明石市西明石北町3-3-26-103 Hyogo, (JP) 中村京一(NAKAMURA, Kyoichi)[JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市米田町塩市76-11 Hyogo, (JP) 赤松成彦(AKAMATSU, Naruhiko)[JP/JP] 〒679-23 兵庫県神崎郡市川町小畑1973 Hyogo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: HYDROUS POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION, PREEXPANDED PARTICLES PRODUCED THEREFROM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND EXPANDED MOLDINGS</p> <p>(54)発明の名称 含水ポリオレフィン系樹脂組成物、それからなる予備発泡粒子、その製造法および発泡成形品</p> <p>(57) Abstract A hydrous resin composition suitably employed in producing preexpanded polyolefin resin particles, which contains a polyolefin resin and a hydrophilic polymer and which has a water content of 1 to 50 % by weight; and preexpanded polyolefin resin particles obtained by preexpanding the hydrous resin composition and having an apparent expansion ratio of 5 to 60, a closed cell ratio of 80 to 100 %, and an average cell diameter of 50 to 500 μm. The preexpanded particles can be produced without the use of a volatile expanding agent by dispersing resin particles produced from a resin composition containing a polyolefin resin and a hydrophilic polymer in a water-base dispersion medium in a closed vessel to thereby form a dispersion, heating the dispersion at a temperature not lower than the softening point of the polyolefin resin to thereby form hydrous resin particles having a water content of 1 to 50 % by weight and releasing the water-base dispersion from the closed vessel into an atmosphere of a pressure lower than the internal pressure of the closed vessel to thereby expand the hydrous resin particles. When the release of the dispersion from the closed vessel is conducted after introducing nitrogen gas, air or an inorganic gas composed mainly thereof into the closed vessel so that the internal pressure is set to be 25 - 75 $\text{kg/cm}^2\text{G}$, preexpanded particles capable of providing foams of a high expansion ratio and excellent properties can be obtained.</p>		

(57) 要約

ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有し、含水率が1～50重量%であるポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造に好適な含水樹脂組成物、および前記含水樹脂組成物を予備発泡させてなり、みかけ発泡倍率5～60倍、独立気泡率80～100%および平均気泡径50～500 μ mを有するポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子。該予備発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有する樹脂組成物からなる樹脂粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させて分散液を形成し、前記ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上に加熱して含水率1～50重量%の含水樹脂粒子とし、密閉容器から前記水系分散液を密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出させて含水樹脂粒子を発泡させることによって、揮発性発泡剤を使用することなく製造することができる。密閉容器からの分散液の放出を、密閉容器にチッ素ガス、空気またはこれらを主体とする無機ガスを導入して内圧を25～75 kg/cm²Gとした後に行なうときは、物性の良好な高発泡倍率の発泡体を与える予備発泡粒子がえられる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロベニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CJ	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

含水ポリオレフィン系樹脂組成物、それからなる 予備発泡粒子、その製造法および発泡成形品

技術分野

5 本発明は、含水ポリオレフィン系樹脂組成物、それからなる予備発泡粒子、その製造法および発泡成形品に関する。さらに詳しくは、たとえば型内発泡成形品の原料として好適に使用しうるポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子およびその製造法、該予備発泡粒子の製造に好適に
10 用いられる含水ポリオレフィン系樹脂組成物および該予備発泡粒子からえられる発泡成形品に関する。

背景技術

ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、一般に、揮発性有機発泡剤を含有するポリオレフィン系樹脂粒子を水性媒体に分散させ、容器内の圧力を発泡剤の蒸気圧またはそれ以上の圧力に保持しながら樹脂の軟化温度以上に加熱したのち、加圧容器内より低圧の雰囲気に出して発泡させる方法によって製造されている（特開昭52-77174号公報参照）。揮発性有機発泡剤として
15 は、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、トリクロロフロロメタン、ジクロロジフロロメタンなどの炭化水素類が用いられている。しかしながら、この方法は揮発性発泡剤を使用するため、コスト高となるという欠点がある。また、前記揮発性発泡剤としてブタンやフルオロ炭
20 化水素類を使用することは、環境面から好ましくない。

したがって、近年、従来必要とされていた揮発性発泡剤を使用しなくても所望の物性を有するポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を製造しうる方法の開発が待ち望まれている。

5 特開昭 6 1 - 4 7 3 8 号公報には、揮発性発泡剤または無機ガスを含有するポリプロピレン系樹脂粒子から予備発泡粒子を製造する際に、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機物質を 0. 0 5 ~ 2 重量% 含有させたポリプロピレン系樹脂粒子を使用する方法が記載さ
10 れている。

しかしながら、この方法は、揮発性発泡剤を使用する
ばあい、前記のように環境面およびコスト面で問題があり、また、無機ガスのうち炭酸ガスも、地球温暖化の原因となるため使用しないのが好ましい。さらに、この方
15 法は、無機ガスのうち炭酸ガス以外のチッ素、空気などを使用するばあいには、チッ素、空気などがポリオレフィン重合体粒子内への含浸性がわるく、しかもポリオレフィン重合体からの逸散速度が速いために、発泡体がえ
20 られにくく、えられても高々みかけ発泡倍率で 2 ~ 9 倍程度のものでしかえられないといった問題を有している。

揮発性発泡剤を使用せずにポリオレフィン系樹脂予備
発泡粒子を製造する方法の 1 つとして、重合体に対して
1 0 ~ 7 0 重量% の充填剤を含む結晶性ポリオレフィン
重合体粒子を分散媒に分散させた分散液を、この分散液
25 の飽和蒸気圧以上の圧力およびこの結晶性重合体の融点
以下で、かつこの結晶性重合体の結晶化が進行する温度
条件下にある高圧域に保持して、結晶性重合体の結晶化
に伴う体積収縮によって重合体粒子内に分散液の分散媒

を浸透させ、このようにしてえられた発泡性結晶性重合体粒子の分散液を高圧域からこの分散液の飽和蒸気圧以下の圧力およびこの結晶性重合体の融点以下の温度条件下にある低圧域に噴出させて予備発泡粒子をうる方法が
5 提案されている（特公昭49-2183号公報）。

しかしながら、この方法では結晶性ポリオレフィン重合体に対して充填剤を10～70重量%含有させなければならず、このような予備発泡粒子を発泡させてえられる成形体は多量の充填剤を含むために柔軟性、緩衝性などの物性低下は避けられず、高度なレベルを要求される用途には使用できず、さらに型内成形時の粒子同士の融着を阻害するといった問題を有している。
10

また、樹脂粒子としてエチレン含有率が1～12重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体を用い、チッ素などの無機ガスで密閉容器内の圧力を5 kg/cm² G以上に高めて分散液を加圧し、そののち、分散液の保持温度を樹脂粒子の融点をこえ、融点より25℃高い温度以下の温度にすることにより、揮発性発泡剤を使用せずに5倍以上の予備発泡粒子をうる方法も提案されて
15 いる（特開昭60-221440号公報）。

しかしながら、この方法で高発泡倍率の予備発泡粒子をえようとすれば、プロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂粒子のエチレン含有率が4重量%以上で、かつ保持温度160℃以上または保持時間10時間以上が必要である。このような条件でえられる予備発泡粒子は、
25 本来ポリプロピレン系樹脂発泡成形体に要求される機械的強度、耐熱性が充分でなく、しかも、このような保持温度、保持時間で製造すると、樹脂粒子の融着が起こり

やすいうえに、生産性がわるく経済的でない。

一般に、型内発泡成形に使用するポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、気泡径があまりにも小さいばあい、該予備発泡粒子を用いて型内発泡成形させてえられた成形品の収縮率が大きくなりやすく、また成形品の形状が歪む（当業界においては通常ヒケやソリなどといわれる）などの欠点があり、成形体の商品価値の低下や成形体の生産技術の悪化をもたらしている。

型内発泡成形後の成形品の収縮率が小さく、成形品の形状が歪まない予備発泡粒子として、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対し、カルボキシル基を含有するポリマー 0.1 ~ 10 重量部を含有せしめたものを基材樹脂とし、気泡径が 200 ~ 500 μm であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子が提案されている（特開昭 62-115042 号公報）。前記ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、確かに、型内発泡成形後の成形品の収縮率が小さく、成形品の形状が歪まないという、すぐれた効果を奏するものである。しかしながら、前記ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造には、発泡剤の使用が必要であり、揮発性炭化水素や無機ガスなどの発泡剤の使用には前記のごとき問題がある。

しかして、本発明の目的は、炭化水素などの揮発性発泡剤や炭酸ガスなどの無機ガス発泡剤を使用することなく所望の物性を有するポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を製造する方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、揮発性発泡剤を使用することなくポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造に好適に用いることができるポリオレフィン系樹脂組成物を提

供することにある。

本発明の他の目的は、揮発性炭化水素類や無機ガスなどのコスト面や環境面から好ましくない発泡剤を使用することなく、型内発泡成形品の原料として好適なポリオ
5 レフィン系樹脂予備発泡粒子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、すぐれた機械的強度、耐熱性、耐水性、柔軟性、緩衝性を有する発泡成形品を与えうる高発泡倍率のポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を提供することにある。

10 本発明の別の目的は、これらの予備発泡粒子からえられるポリオレフィン系樹脂発泡成形品を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記従来技術に鑑みて鋭意研究を重ね
15 た結果、ポリオレフィン系樹脂に親水性ポリマーを配合し、これに含水率が1～50重量%となるように水を含
有せしめた含水ポリオレフィン系樹脂組成物を用いることにより、さらに発泡剤を含浸させることなく予備発泡
粒子がえられることを見い出した。

20 しかして、本発明は、ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有し、含水率が1～50重量%である含水ポリオレフィン系樹脂組成物を提供する。

さらに、本発明は、前記含水ポリオレフィン系樹脂組成物を予備発泡させてなり、みかけ発泡倍率5～60
25 倍、独立気泡率80～100%および平均気泡径50～500 μ mを有するポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子、および該ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を加熱

成形してえられるポリオレフィン系樹脂発泡体を提供する。

また、本発明は、ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる樹脂粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、前記樹脂粒子を前記ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度に加熱して含水率が1～50重量%である含水ポリオレフィン系樹脂組成物からなる含水樹脂粒子とし、前記密閉容器から前記含水樹脂粒子および水系分散媒を前記密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出させて前記含水樹脂粒子を発泡させることを特徴とするポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造法を提供する。

前記方法において、密閉容器内から樹脂粒子分散液を低圧雰囲気中に放出させる際の密閉容器内の圧力をチッ素、空気などの地球温暖化の原因とならない無機ガスで一定圧力以上に保持することにより、充填剤または親水性ポリマーの量を増大しなくても所望の物性の高発泡倍率の予備発泡粒子を容易に製造することができ、これにより高レベルの物性が要求される用途に使用しうる成形体を低い製造コストで製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の含水ポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有するポリオレフィン系樹脂組成物に、含水率が1～50重量%となるように含水させた組成物である。

本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂は、オレフィン単量体単位を50～100重量%、さらには70～

1 0 0 重量%含有し、オレフィン単量体と共重合可能な
単量体単位を0～50重量%、さらには0～30重量%
含有する重合体である。オレフィン単量体単位を50重
量%以上含有するため、軽量で機械的強度、加工性、電
5 気絶縁性、耐水性、耐薬品性にすぐれる。オレフィン単
量体と共重合可能な単量体単位は、接着性、透明性、耐
衝撃性、ガスバリアー性などの改質のために使用される
成分であり、使用することによる効果をうるためには2
重量%以上、さらには5重量%以上含有するのが好まし
10 い。

前記オレフィン単量体の具体例としては、エチレン、
プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、
オクテンなどの炭素数2～8の α -オレフィン単量体や
ノルボルネン系モノマーなどの環状オレフィンなどがあ
15 げられる。これらのうちではエチレン、プロピレンが安
価であり、えられる重合体の物性が良好になる点から好
ましい。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合
わせて用いてもよい。

前記オレフィン単量体と共重合可能な単量体の具体例
20 としては、酢酸ビニルなどのビニルエステル、メチルメ
タクリレート、エチルアクリレート、ヘキシルアクリレ
ートなどのアルキル基の炭素数が1～6の(メタ)アクリ
ル酸アルキルエステル、ビニルアルコール、メタクリ
ル酸、塩化ビニルなどがあげられる。これらのうちでは
25 酢酸ビニルが接着性、柔軟性、低温特性の点から好まし
く、メチルメタクリレートが接着性、柔軟性、低温特
性、熱安定性の点から好ましい。これらは単独で用いて
もよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

たとえば、前記ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂のばあい、MIとしては、 $0.5 \sim 30 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、さらには $3 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のものが好ましく、また、曲げ弾性率（JIS K 7203）としては $5000 \sim 20000 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 、さらには $8000 \sim 16000 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 、融点としては $125 \sim 165^\circ\text{C}$ 、さらには $135 \sim 150^\circ\text{C}$ のものが好ましい。前記MIが $0.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 未満のばあい、熔融粘度が高すぎて高発泡倍率の予備発泡粒子がえられにくく、 $300 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ をこえるばあい、発泡時の樹脂の伸びに対する熔融粘度が低く破泡しやすくなり、高発泡倍率の予備発泡粒子がえられにくくなる傾向にある。

前記のごときポリオレフィン系樹脂の具体例としては、たとえばエチレンープロピレンランダム共重合体、
15 エチレンープロピレンーブテンランダム三元共重合体、
ポリエチレンーポリプロピレンブロック共重合体、ホモポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル
20 共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体などのポリエチレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテンなどがあげられる。これらのポリオレフィン系樹脂は無架橋の状態でもよいが、パーオキサイドや放射線などにより架橋させて用いてもよい。これらのうちでは、
25 ポリプロピレン系樹脂が、他のポリオレフィン系樹脂と比べて、高発泡倍率の予備発泡粒子がえられやすく、また、えられた予備発泡粒子から製造された成形体の機械的強度や耐熱性が良好であるため好ましい。これらは単

独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記親水性ポリマーとは、ASTM D 570に準拠して測定された吸水率が0.5重量%以上のポリマーのことであり、いわゆる吸湿性ポリマー、吸水性ポリマー（水に溶けることなく、自重の数倍から数百倍の水を吸収し、圧力がかかっても脱水されがたいポリマー）および水溶性ポリマー（常温ないし高温状態で水に溶解するポリマー）を包含するものである。かかる親水性ポリマーは、分子内にカルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、エステル基、ポリオキシエチレン基などの親水性基を含有している。親水性ポリマーは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記吸湿性ポリマーの代表例としては、たとえばカルボキシル基含有ポリマー、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、セルロース誘導体などがあげられる。

前記カルボキシル基含有ポリマーの具体例としては、たとえばエチレン-アクリル酸-無水マレイン酸三元共重合体（吸水率0.5～0.7重量%）、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体のカルボン酸基をナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオンや亜鉛イオンなどの遷移金属イオンで中和し、分子間を架橋させたアイオノマー系樹脂（吸水率0.7～1.4重量%）、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体（吸水率0.5重量%）などがあげられる。また、前記ポリアミドの具体例としては、たとえばナイロン-6（吸水率1.3～1.9重量%）、ナイロン-6,6（吸水率

1. 5重量%)、共重合ナイロン(EMS-CHEMIE AG社製、商品名グリルテックスなど)(吸水率1.5~3重量%)などがあげられる。さらに、前記熱可塑性ポリエステル系エラストマーの具体例としては、
5 た例えばポリブチレンテレフタレートとポリテトラメチレングリコールとのブロック共重合体(吸水率0.5重量%)などがあげられる。前記セルロース誘導体の具体例としては、たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースなどがあげられる。これらの吸湿性ポリマーは
10 単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記吸湿性ポリマーのうちでは、アイオノマー系樹脂が、ポリオレフィン系樹脂中での分散性にすぐれ、比較的少量で高含水率の含水ポリオレフィン系樹脂組成物が
15 えられるため好ましい。アイオノマー系樹脂は、公知のアイオノマーがいずれも使用できるが、アルカリ金属イオンでイオン架橋させたアイオノマーがとくに好ましい。

前記吸水性ポリマーの代表例としては、たとえば、澱
20 粉-アクリル酸グラフト共重合体、(株)日本触媒製のアクアリック(商品名)、三菱化学(株)製のダイヤウェット(商品名)などで代表される架橋ポリアクリル酸ナトリウム系重合体などの架橋ポリアクリル酸塩系重合体、日本合成化学工業(株)製のアクアリザーブGP
25 (商品名)などで代表される架橋ポリビニルアルコール系重合体、住友精化(株)製のアクアコーク(商品名)などで代表される架橋ポリエチレンオキサイド系重合体、(株)クラレ製のKIゲル(商品名)などで代表さ

れるイソブチレンーマレイン酸系共重合体などがあげられる。これらの吸水性ポリマーは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記吸水性ポリマーのうちでは、架橋ポリエチレンオキサイドがポリオレフィン系樹脂中での分散性が良好であり、比較的少量で高含水率がえられる点から好ましい。

前記水溶性ポリマーの代表例としては、たとえばポリ(メタ)アクリル酸系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸塩系重合体、ポリビニルアルコール系重合体、ポリエチレンオキサイド系重合体、水溶性セルロース誘導体などがあげられる。

前記ポリ(メタ)アクリル酸系重合体の具体例としては、たとえばポリアクリル酸、アクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどがあげられる。また、前記ポリ(メタ)アクリル酸塩系重合体の具体例としては、たとえばポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸カリウムなどがあげられる。また、前記ポリビニルアルコール系重合体の具体例としては、たとえばポリビニルアルコール、ビニルアルコールー酢酸ビニル共重合体などがあげられる。さらに、前記ポリエチレンオキサイド系重合体の具体例としては、たとえば分子量数万～数百万のポリエチレンオキサイドなどがあげられる。そして、前記水溶性セルロース誘導体の具体例としては、たとえばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどがあげられる。これらの水溶性ポリマーは単独で用いてもよく

2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記親水性ポリマーの使用量は、親水性ポリマーの種類によって異なるが、通常、所定の含水率を有するポリオレフィン系樹脂組成物をうるためには、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して 0.05 重量部以上、な
5 かんづく 0.5 重量部以上使用するのが好ましい。また、予備発泡粒子の製造時の生産安定性や発泡特性を良好にし、予備発泡粒子からえられる成形体にすぐれた機械的強度や耐熱性を付与するとともに、成形体の吸水時
10 の寸法変化を小さくする点から、親水性ポリマーの使用量は、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して 30 重量部以下、なかんづく 20 重量部以下、さらには 10 重量部以下が好ましい。

前記ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含む
15 有するポリオレフィン系樹脂組成物には、充填剤を含有せしめるのが、気泡が均一で、高発泡倍率の予備発泡粒子をうることができるという点から好ましい。

前記充填剤の平均粒子径は、気泡が均一で高発泡倍率を有する予備発泡粒子をうることができ、また、該予備
20 発泡粒子から機械的強度や柔軟性などにすぐれた成形体をうることができる点から、50 μm 以下、さらには 10 μm 以下であるのが好ましく、2 次凝集や取扱作業性の点から 0.1 μm 以上、さらには 0.5 μm 以上であるのが好ましい。

25 前記充填剤としては、無機充填剤と有機充填剤のいずれもが使用することができる。

無機充填剤の具体例としては、たとえばタルク、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムなどがあげられる。無機

充填剤のなかでは、タルクが、気泡が均一で高発泡倍率の予備発泡粒子がえられる点から好ましい。

有機充填剤は、前記ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度で固体状であるかぎり、とくに限定はなく、
5 その具体例としては、たとえばフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、熱可塑性ポリエステル樹脂粉末などがあげられる。

前記充填剤は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10 前記充填剤の使用量は、高発泡倍率の予備発泡粒子をうるためには、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01重量部以上、さらには0.1重量部以上が好ましい。また予備発泡粒子を成形する際に、すぐれた融着性を発現させ、該予備発泡粒子から機械的強度や柔軟性などにすぐれた成形体をうるためには、充填剤はポリ
15 オレフィン系樹脂100重量部に対して10重量部以下の量で用いるのがよく、好ましくは5重量部以下、さらに好ましくは3重量部以下、とくに好ましくは2重量部以下である。

20 本発明では、前記ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマー、必要により使用される充填剤を含有するポリオレフィン系樹脂組成物は、通常、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどを用いて熔融混練し、
25 ついで円柱状、楕円柱状、球状、立方体状、直方体状など予備発泡に利用しやすい所望の粒子形状を有する樹脂粒子に成形される。樹脂粒子を製造する際の条件、樹脂粒子の大きさなどにとくに限定はないが、たとえば押出機中で熔融混練して、0.5～5mg／粒程度の粒子を

製造するのが一般的である。

前記含水ポリオレフィン系樹脂組成物は、前記ポリオレフィン系樹脂組成物に含水させることにより、えられる。前記含水ポリオレフィン系樹脂組成物の含水率は、
5 1～50重量%となるように調整される。好ましい態様においては、ポリオレフィン系樹脂組成物の含水は、予備発泡工程において、密閉容器内で前記樹脂粒子を水系分散媒に分散させ、樹脂粒子をポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度に加熱することによって行なわれる。
10 る。含水ポリオレフィン系樹脂組成物の含水率は、加熱温度、加熱時間などを調整することによって調整することができる。前記含水ポリオレフィン系樹脂組成物の含水率は、1重量%未満であるばあい、みかけの発泡倍率が5倍未満となる傾向があるので、1重量%以上、さら
15 には3重量%以上、とくには5重量%以上であり、また50重量%をこえると、樹脂粒子の水系分散媒に対する分散性が低下し、予備発泡粒子製造時に密閉容器内で樹脂粒子が塊状になり、均一に予備発泡させることができなくなる傾向があるので、50重量%以下、なかんづく
20 30重量%以下である。

なお、含水ポリオレフィン系樹脂組成物の含水率は、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる含水樹脂粒子の表面の付着水分を除去したものの重量（含水樹脂重量X）を求め、ついでその樹脂の融点よりも20℃高い温度に
25 設定されたオーブン中で3時間乾燥させ、デシケータ中で室温まで冷却させたあとの重量（乾燥樹脂重量Y）を求め、式（I）：

$$\text{含水率 (重量\%)} = \frac{X - Y}{Y} \times 100 \quad (I)$$

にしたがって求められた値をいう。樹脂粒子中に充填剤などを含むばあい、樹脂粒子の重量から充填剤の重量を引いた値を樹脂粒子の重量として計算した値である。

- 5 ポリオレフィン系樹脂組成物からなる前記樹脂粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、樹脂粒子をポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度に加熱し、含水率が1～50重量%である含水樹脂粒子としたのち、前記密閉容器の一端を解放し、前記含水樹脂粒子および水系
- 10 分散媒を前記密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出させ、前記含水樹脂粒子を発泡させることにより、ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子が製造される。

- 前記水系分散媒は、その代表的なものとして、水があげられるが、水と、エチレングリコール、メチルアルコール、エチルアルコール、グリセリンなどのポリオレフ
- 15 イン系樹脂を溶解させない溶媒との混合物であってもよい。環境面、経済性から水が好ましい。

- 前記水系分散媒は分散剤を含有していてもよい。分散剤の具体例としては、たとえば、第三リン酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、炭酸カルシウムや、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、n-
- 20 パラフィンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダなどの界面活性剤などがあげられる。

- 前記水系分散媒に分散させる樹脂粒子の量としては、
- 25 水系分散媒100重量部に対して樹脂粒子3～100重量部、さらには10～50重量部が好ましい。樹脂粒子の量が3重量部未満になると生産性が低下し、経済的で

なく、100重量部をこえると加熱中に容器内で樹脂粒子同士が融着する傾向が生じる。

前記樹脂粒子の分散液を加熱する温度は、使用するポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度である。たとえば融点145℃のエチレン-プロピレン共重合体のばあい、145～165℃、さらには150～160℃が好ましく、145℃未満では発泡しにくくなり、160℃をこえるとえられる発泡体の機械的強度、耐熱性が充分でなく、容器内で樹脂粒子が融着しやすくなる。

このように、特定の樹脂粒子を水系分散媒に分散させて加熱し、30分～12時間攪拌することにより、樹脂粒子の含水率を1～50%に調整することができる。含水率の調整は、加熱温度、加熱時間などを調整することによって行なうことができる。なお、親水性ポリマーの吸水率は常温で測定された値であるが、含水処理は高温で行なうため、たとえば用いた親水性ポリマーの吸水率が0.5%以上であれば、1%以上の含水率が達成できる。

樹脂粒子を水系分散媒に分散させ加熱して含水樹脂粒子を調製した後、分散液を密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中、通常、大気圧下に放出させて樹脂粒子を発泡させることにより、ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子がえられる。分散液の放出を円滑に行なうために、密閉容器にチッ素ガスなどを導入することによって加圧下に放出を行なってもよい。

かくしてえられるポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、みかけ発泡倍率5～60倍、独立気泡率80～100%および平均気泡径50～500μmを有する。

前記みかけ発泡倍率は、5倍未満であるばあい、前記予備発泡粒子からえられる成形体の柔軟性、緩衝特性などが不十分となり、また60倍をこえるばあい、前記予備発泡粒子からえられる成形体の機械的強度、耐熱性などが不十分となる。また、前記独立気泡率は、80%未満であるばあい、前記予備発泡粒子の二次発泡力が不足し、成形時に融着不良が発生し、えられる成形体の機械的強度などが低下する。また、前記平均気泡径は50 μ m未満であるばあい、前記予備発泡粒子からえられる成形体の形状が歪むなどの問題が生じ、500 μ mをこえるばあい、前記予備発泡粒子からえられる成形体の機械的強度が低下する。

本発明のポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子からの発泡体の成形は公知の方法で行なうことができる。たとえば、要すれば予備発泡粒子を耐圧容器中で加熱加圧下、一定時間処理することによって空気含浸を行なった後、この予備発泡粒子を成形用金型に充填し、蒸気加熱によって加熱発泡成形して発泡成形体が製造される。このばあい、予備発泡粒子の独立気泡率が80%以上と高いので、金型どおりの成形体がえられる。

かくしてえられる発泡成形体は、機械的強度、耐熱性、耐水性などにすぐれ、また寸法収縮率が小さく、形状変形が小さいので、きわめて商品価値が高い。

緩衝材など高度な柔軟性、緩衝性が要求される用途においては、通常みかけ発泡倍率で20倍以上の高発泡倍率の予備発泡粒子が要求される。このような高発泡倍率は、充填剤または親水性ポリマーの使用量を増大することによって達成することができる。しかしながら、前記

のごとく、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して充填剤を 10 重量部より多く、あるいは親水性ポリマーを 30 重量部より多く用いるときは、予備発泡粒子からえられる成形体は、機械的強度、耐熱性、耐水性などの物性の低下が避けられず、高レベルな特性が要求される用途には使用できない。

本発明者らは、密閉容器内から水系分散媒を含浸させた樹脂粒子を低圧の雰囲気中に放出させる際の密閉容器内の圧力をチッ素、空気などの地球温暖化の原因とならない無機ガスで一定圧力以上に保持するばあいには、充填剤および親水性ポリマーの量を少なくしても所望の物性の高発泡倍率の予備発泡粒子を製造することができ、高レベルの物性が要求される用途に使用しうるすぐれた機械的強度、耐熱性、耐水性、柔軟性、緩衝性を有する成形体を低い製造コストで製造することができることを見出した。

かくして、本発明は、さらに、ポリオレフィン系樹脂および該ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して親水性ポリマー 0.05 ～ 20 重量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる樹脂粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させ、前記樹脂粒子を前記ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度に加熱して含水率が 1 ～ 50 重量%の含水樹脂粒子にし、チッ素ガス、空気またはこれらを主体とする無機ガスを密閉容器内に導入して密閉容器内の圧力を 25 ～ 75 kg / cm² G とし、この圧力を保持しつつ樹脂粒子分散液を前記密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出させて前記含水樹脂粒子を発泡させることからなるポリオレフィン系樹脂予備発

泡粒子の製法を提供する。

前記チッ素ガス、空気を主体とする無機ガスとしては、チッ素ガスおよび（または）空気を主体（通常、50容量%以上、さらには70容量%以上）とし、アルゴン、ヘリウム、キセノンなどの不活性ガスや水蒸気、酸素、水素、オゾンなどを少量（50容量%以下、さらには30容量%以下）含む無機ガスなどが使用できる。無機ガスとしては、経済性、生産性、安全性、環境適合性などの点からチッ素ガス、空気またはそれらの混合物が好ましい。

前記無機ガスによって保持されるべき密閉容器内の圧力は、 $25 \sim 75 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 、好ましくは $30 \sim 70 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ である。内圧が $25 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 未満では高発泡倍率の予備発泡粒子がえられず、 $75 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ をこえると気泡径が微細化しすぎ、独立気泡率が低下して成形品の耐収縮性、形状安定性、機械的強度、耐熱性が損われる。

また、無機ガスで加圧して所定の圧力に到達後、含水樹脂粒子を水系分散媒とともに低圧雰囲気中に放出するまでの時間にはとくに限定はないが、生産性向上の観点からできるだけ短いことが好ましい。なお、放出中の容器内圧力は前記到達圧力を維持することが好ましい。

かかる方法によって、物性を低下させることなくみかけ発泡倍率 $20 \sim 60$ 倍、独立気泡率 $80 \sim 100\%$ および平均気泡径 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ を有するポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を容易にうるることができる。この予備発泡粒子は、緩衝材などに使用しうる高度な柔軟性、緩衝性を有する発泡体の製造に好適である。

つぎに本発明を実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の説明中、「部」はことわりのない限り重量部を示す。

- 5 実施例および比較例における特性は、下記の方法で測定した。

(みかけ発泡倍率)

- 10 内容量 1 リットルのビーカーに、えられた予備発泡粒子をすり切ることができるまで静かに入れ、振動を加えずに、平板で予備発泡粒子をすり切り、ビーカー内の予備発泡粒子の重量を測定し、みかけの密度を算出した。

つぎに、予備発泡粒子をうるために用いた樹脂組成物のペレット（樹脂粒子）の密度をみかけの密度で除して、えられた値をみかけ発泡倍率とした。

- 15 (独立気泡率)

空気比較式比重計（ベックマン（B E C K M A N）社製、930型）を用いて、えられた予備発泡粒子の独立気泡体積を求め、えられた独立気泡体積を別途水没法で求めたみかけ体積で除することによって算出した。

- 20 (平均気泡径)

えられた予備発泡粒子の中から任意に30個の予備発泡粒子を取り出し、J I S K 6402に準拠して気泡径を測定し、平均気泡径（d）を算出した。

(気泡のバラツキ)

- 25 平均気泡径（d）と気泡径のバラツキを表わす標準偏差（ σ ）との比（以下、Uという）

$$U = (\sigma / d) \times 100 (\%)$$

を求め、下記の基準にしたがって評価した。Uが小さい

ほど気泡が均一であることを示す。

○ : U の値が 3 5 % 未満

△ : U の値が 3 5 ~ 4 5 %

× : U の値が 4 5 % をこえる

5 (機械的強度)

えられた予備発泡粒子を用いて成形体を作製し、N D S Z 0 5 0 4 に準拠して求めた 5 0 % 圧縮歪における圧縮強度 (kg / cm^2) を成形体の比重で除し、比圧縮強度 P (kg / cm^2) を算出し、下記の基準にした

10 たがって評価した。

○ : P の値が 5 0 kg / cm^2 をこえる

△ : P の値が 3 0 ~ 5 0 kg / cm^2

× : P の値が 3 0 kg / cm^2 未満

(耐熱性)

15 えられた予備発泡粒子を用いて成形体を作製し、温度を 1 1 0 °C に変えたほかは J I S K 6 7 6 7 に準拠して加熱寸法変化率 S (%) を算出し、下記の基準にしたがって評価した。

○ : S の値が 5 % 未満

20 △ : S の値が 5 ~ 1 5 %

× : S の値が 1 5 % をこえる

(耐水性)

えられた予備発泡粒子を用いて成形体を作製し、J I S K 6 7 6 7 B 法に準拠して吸水率 Q_v (g / cm^3) を算出し、下記の基準にしたがって評価した。

25 ○ : Q_v の値が 0 . 0 2 g / cm^3 未満

△ : Q_v の値が 0 . 0 2 ~ 0 . 0 5 g / cm^3

× : Q_v の値が 0 . 0 5 g / cm^3 をこえる

(柔軟性)

えられた予備発泡粒子を用いて成形体を作製し、J I S K 6 7 6 7 に準拠して引張伸び ε (%) を算出し、下記の基準にしたがって評価した。

5 ○ : ε の値が 1 5 % をこえる

△ : ε の値が 5 ~ 1 5 %

× : ε の値が 5 % 未満

(緩衝性)

えられた予備発泡粒子を用いて成形体を作製し、J I S Z 0 2 3 5 に準拠して緩衝係数 C および最大応力 δ_{\max} (k g / c m²) を算出し、下記の基準にしたがって評価した。

○ : C の値が 3 未満かつ δ_{\max} の値が 4 k g / c m² 未満

15 △ : C の値が 3 未満または δ_{\max} の値が 4 k g / c m² 未満

× : C の値が 3 以上かつ δ_{\max} の値が 4 k g / c m² 以上

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3

20 ポリオレフィン系樹脂 (エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン含量 3 . 1 重量%、融点 1 4 5 °C、M I 6 . 0 g / 1 0 分、曲げ弾性率 1 0 0 0 0 k g f / c m²) 1 0 0 部に表 1 に示す量の親水性ポリマーおよび充填剤 (タルク、平均粒子径 9 . 5 μ m) を混合
25 してえられたポリオレフィン系樹脂組成物のペレット (樹脂粒子、5 m g / 粒) を製造した。

なお、親水性ポリマーとして、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 2 においては、エチレン-アクリル酸共重合体

の分子間をナトリウムイオンで架橋させたアイオノマー、実施例 7 においては、架橋ポリエチレンオキサイド系重合体（住友精化（株）製、商品名：アクアコーク T）、比較例 3 においては、親水性ポリマーのかわりに、エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学工業（株）製、商品名：エバテート K 3 0 1 0、酢酸ビニル含量 2 8 重量％）5 部を用いた。

つぎに、このペレット 1 0 0 部、分散剤としてパウダー状塩基性第三リン酸カルシウム 0 . 5 部および n - パラフィンスルホン酸ソーダ 0 . 0 0 6 部を水 3 0 0 部とともに密閉容器内に仕込み、1 5 5 °C に加熱した。このときの圧力は、約 5 . 6 k g / c m ² ・ G であった。前記密閉容器から含水させたペレット（含水樹脂粒子）約 2 0 g を抜きとり、金網製容器に入れて圧縮空気を吹きつけてペレット表面の付着水分を除去したものの重量（X）を求め、ついでこれを 1 6 5 °C のオープン中で 3 時間乾燥させ、デシケータ中で室温まで冷却させたあとの重量（Y）を求め、前記式（I）にしたがって含水樹脂粒子の含水率を求めた。その結果を表 1 に示す。

その後、容器内にチッ素ガスを導入することにより容器内の圧力を 2 0 k g / c m ² ・ G に保持しつつ、密閉容器下部のバルブを開いて水性分散液（含水樹脂粒子および水系分散媒）を大気圧下に放出して予備発泡を行なった。

えられた予備発泡粒子のみかけ発泡倍率、独立気泡率、平均気泡径および気泡のバラツキを測定した。その結果を表 1 に示す。

表 1

実施 番号	ポリオレフィン系樹脂組成物の組成 (部)			含水ポリオレ フィン系樹脂 組成物の含水率 (重量%)	予備発泡粒子の特性			
	ポリオレフィン 系樹脂	親水性 ポリマー	充填剤		みかけ 発泡倍率 (倍)	独立気泡率 (%)	平均気泡径 (μ m)	気泡の バラツキ
1	100	5	1	4.7	15	97	200	○
2	100	5	0	4.6	6	98	300	○
3	100	5	5	4.8	21	93	200	○
4	100	5	10	5.0	23	86	150	○
5	100	2	1	2.2	8	99	200	○
6	100	25	1	24.2	54	90	400	○
7	100	5	0	4.2	13	94	300	○
比較例 1	100	0	0	0.3	2	98	200	×
2	100	0	1	0.4	3	97	150	△
3	100	0	0	0.5	3	96	200	×

表 1 に示された結果から、実施例 1 ～ 7 でえられた予備発泡粒子は、いずれも高発泡倍率で、均一微細気泡を有する独立気泡率の高い予備発泡粒子であることがわかる。

5 実施例 8 ～ 15 および比較例 4 ～ 8

ポリオレフィン系樹脂（エチレンープロピレンランダム共重合体、エチレン含量 3.1 重量%、融点 145℃、MI 6.0 g / 10 分、曲げ弾性率 10000 kgf / cm²）100 部に表 1 に示す量の親水性ポリマー
10 および充填剤（タルク、平均粒子径 9.5 μm）を混合してえられたポリオレフィン系樹脂組成物のペレット（樹脂粒子、5 mg / 粒）を製造した。

なお、親水性ポリマーとして、実施例 8 ～ 13、15 および比較例 4 ～ 7 においてはエチレンーアクリル酸共
15 重合体のカルボキシル基をナトリウムイオンで中和して分子間を架橋させたアイオノマー（吸水率 1 重量%）、実施例 14 においては架橋ポリエチレンオキサイド系重合体（住友精化（株）製、商品名：アクアコーク T）を用い、比較例 8 においては、親水性ポリマーのかわり
20 に、エチレンー酢酸ビニル共重合体（住友化学工業（株）製、エバテート K 3010（商品名）、酢酸ビニル含有率 28 重量%）5 部を用いた。

つぎに、このペレット 100 部、分散剤としてパウダー状塩基性第三リン酸カルシウム 0.5 部および n-パ
25 ラフィンスルホン酸ソーダ 0.006 部を水 300 部とともに密閉容器内に仕込み、約 90 分かけて 155℃に加熱し、さらに同温度で 15 分間保持した。このときの圧力は、約 5.6 kg / cm² G であった。

前記密閉容器から含水させたペレット（含水樹脂粒子）約20gを抜きとり、金網製容器に置いて圧縮空気を吹きつけてペレット表面の付着水分を除去したものの重量（X）を求め、ついでこれを165℃のオーブン中で3時間乾燥させ、デシケータ中で室温まで冷却させたのちの重量（Y）を求め、前記式（I）にしたがって含水樹脂粒子の含水率を求めた。結果を表2に示す。

そののち、チッ素ガスを密閉容器内に導入して密閉容器内の圧力を表1に示す保持圧力まで上げ、ただちにこの圧力を保持しつつ、密閉容器下部のバルブを開いて水性分散液（含水樹脂粒子および水系分散媒）を大気圧下に放出して予備発泡を行なった。

えられた予備発泡粒子のみかけ発泡倍率、独立気泡率、平均気泡径および気泡のバラツキを測定した。結果を表2に示す。

さらに、容器内でえられた予備発泡粒子に空気により2気圧の内圧を付与したのち、この粒子を金型に充填し、3～4kg/cm²Gの水蒸気にて加熱、発泡させて、290mm×270mm×40mmの成形体をえた。

えられた成形体の機械的強度、耐熱性、耐水性、柔軟性および緩衝性を測定した。結果を表2に示す。

表 2

実施例 番 号	ポリオレフィン系樹脂 組成物の組成 (部)			含水樹脂 粒子の 含水率 (重量%)	保持圧力 (kg/cm ² G)	予備発泡粒子の特性				成形体の物性					
	ポリオレ フィン系 樹脂	親水性 ポリマー	充填剤			みかけ 発泡倍率 (倍)	独立 気泡率 (%)	平均 気泡径 (μm)	気泡の バラツ キ	機械的 強度	耐熱性	耐水性	柔軟性	緩衝性	
8	100	5	1	4.7	30	22	96	200	○	○	○	○	○	○	○
9	100	5	1	4.7	50	30	94	170	○	○	○	○	○	○	○
10	100	5	1	4.7	70	35	81	100	○	○	○	○	○	○	○
11	100	5	0	4.6	50	21	95	200	○	○	○	○	○	○	○
12	100	2	1	2.2	50	20	97	170	○	○	○	○	○	○	○
13	100	10	1	8.7	50	35	88	150	○	○	○	○	○	○	○
14	100	5	0	4.2	50	21	94	250	○	○	○	○	○	○	○
15	100	10	2	8.8	70	49	80	100	○	○	○	○	○	○	○
比較例 4	100	0	0	0.3	50	6	94	170	×	○	○	○	○	×	×
5	100	0	1	0.4	50	8	93	120	△	○	○	○	△	×	×
6	100	5	1	4.7	20	15	97	200	○	○	○	○	○	△	△
7	100	5	1	4.7	80	18	63	20	○	△	○	○	△	△	△
8	100	0	0	0.5	50	8	92	170	×	○	○	○	×	×	×

表 2 の 結 果 か ら 、 実 施 例 8 ～ 1 5 で え ら れ た 予 備 発 泡 粒 子 は 、 い ず れ も 親 水 性 ポ リ マ ー の 含 有 量 お よ び 充 填 剤 の 含 有 量 が 少 な い に も か か わ ら ず 高 発 泡 倍 率 （ み か け 発 泡 倍 率 2 0 倍 以 上 ） で 、 均 一 微 細 気 泡 を 有 す る 独 立 気 泡 率 の 高 い 予 備 発 泡 粒 子 で あ る こ と が わ か る 。 ま た 、 こ れ ら の 予 備 発 泡 粒 子 を 用 い て え ら れ た 成 形 体 は 柔 軟 性 、 緩 衝 特 性 に す ぐ れ 、 し か も 機 械 的 強 度 、 耐 熱 性 、 耐 水 性 の 低 下 が な い も の で あ る こ と が わ か る 。

産 業 上 の 利 用 可 能 性

10 本 発 明 に よ れ ば 、 安 全 性 、 経 済 性 、 環 境 汚 染 に 問 題 の あ る 揮 発 性 発 泡 剤 や 地 球 温 暖 化 の 点 で 問 題 の あ る 炭 酸 ガ ス な ど を 使 用 し な く て も 、 み か け 発 泡 倍 率 5 ～ 6 0 倍 、 独 立 気 泡 率 8 0 ～ 1 0 0 % お よ び 平 均 気 泡 径 5 0 ～ 5 0 0 μ m と い う 、 す ぐ れ た 性 質 を 有 す る ポ リ オ レ フ ィ ン 系 樹 脂 予 備 発 泡 粒 子 が え ら れ る 。

本 発 明 の 予 備 発 泡 粒 子 か ら 型 内 発 泡 成 形 に よ っ て え ら れ る 成 形 品 は 、 収 縮 率 が 小 さ く 、 ま た 歪 み も 小 さ い の で 、 外 観 性 に す ぐ れ 、 し か も 歪 み な ど の 問 題 も な い の で 成 形 体 の 生 産 効 率 が 向 上 す る 。 さ ら に 、 本 発 明 に よ れ ば 、 機 械 的 強 度 、 耐 熱 性 、 耐 水 性 を 低 下 す る こ と な く 、 高 発 泡 倍 率 の 予 備 発 泡 粒 子 を う る こ と が で き 、 か か る 高 発 泡 倍 率 の 予 備 発 泡 粒 子 か ら え ら れ る 成 形 品 は 、 前 記 特 性 に 加 え て 、 優 れ た 柔 軟 性 、 緩 衝 性 を 有 し て い る 。 し た が っ て 、 本 発 明 の 予 備 発 泡 粒 子 は 、 寸 法 精 度 を 要 求 さ れ る 車 輛 用 衝 撃 吸 収 体 な ど の 構 造 部 材 、 断 熱 建 材 な ど に 好 適 に 使 用 し う る も の で あ り 、 ま た 緩 衝 包 装 材 な ど の 用 途 にも 有 用 で あ る 。

請 求 の 範 囲

1. ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有し、含水率が1～50重量%である含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
- 5 2. ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して充填剤を10重量部以下の範囲内で含有してなる請求の範囲第1項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
3. 充填剤がタルクである請求の範囲第2項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
- 10 4. ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第1項または第2項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
5. 親水性ポリマーが吸湿性ポリマー、吸水性ポリマーおよび水溶性ポリマーよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項または第2項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
- 15 6. 吸湿性ポリマーがカルボキシル基含有ポリマー、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル系エラストマーおよびセルロース誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第5項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
- 20 7. カルボキシル基含有ポリマーがエチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の分子間を金属イオンで架橋させてなるアイオノマー系樹脂である請求の範囲第6項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
- 25 8. 金属イオンがアルカリ金属イオンである請求の範囲第7項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。

9. 吸水性ポリマーが架橋ポリアクリル酸塩系重合体、
澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、架橋ポリビニル
アルコール系重合体、架橋ポリエチレンオキサイド系
重合体およびイソブチレン-マレイン酸系共重合体よ
りなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範
5 囲第5項記載の含水ポリオレフィン系樹脂組成物。
10. 水溶性ポリマーがポリ(メタ)アクリル酸系重合
体、ポリ(メタ)アクリル酸塩系重合体、ポリビニル
アルコール系重合体、ポリエチレンオキサイド系重合
10 体および水溶性セルロース誘導体よりなる群から選ば
れた少なくとも1種である請求の範囲第5項記載の含
水ポリオレフィン系樹脂組成物。
11. ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有
し、含水率が1～50重量%である含水ポリオレフィ
ン系樹脂組成物を予備発泡させてなり、みかけ発泡倍
15 率5～60倍、独立気泡率80～100%および平均
気泡径50～500 μ mを有するポリオレフィン系樹
脂予備発泡粒子。
12. 含水ポリオレフィン系樹脂組成物が充填剤を含有し
たものである請求の範囲第11項記載のポリオレフィ
ン系樹脂予備発泡粒子。
- 20 13. ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有
するポリオレフィン系樹脂組成物からなる樹脂粒子を
密閉容器内で水系分散媒に分散させて分散液を形成
し、前記樹脂粒子を前記ポリオレフィン系樹脂の軟化
25 温度以上の温度に加熱して含水率が1～50重量%で
ある含水樹脂粒子とし、前記密閉容器から前記分散液
を前記密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出さ

せて前記含水樹脂粒子を発泡させることからなるポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造法。

14. ポリオレフィン系樹脂および該ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して親水性ポリマー 0.05 ~ 20 重量部を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなる樹脂粒子を密閉容器内で水系分散媒に分散させて分散液を形成し、前記樹脂粒子を前記ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度に加熱して含水率が 1 ~ 50 重量%の含水樹脂粒子とし、チッ素ガス、空気またはこれらを主体とする無機ガスを密閉容器内に導入して密閉容器内の圧力を 25 ~ 75 kg / cm² G とし、この圧力を保持しつつ前記分散液を前記密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出させて前記含水樹脂粒子を発泡させることからなるポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製法。
15. ポリオレフィン系樹脂組成物が、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して充填剤を 3 重量部以下の範囲で含有している請求の範囲第 14 項記載の製法。
16. 充填剤がタルクである請求の範囲第 15 項記載の製法。
17. ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第 14 項記載の製法。
18. 親水性ポリマーが、吸湿性ポリマー、吸水性ポリマーおよび水溶性ポリマーよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 14 項記載の製法。
19. 親水性ポリマーが、カルボキシル基含有ポリマー、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、セルロース誘導体、架橋ポリアクリル酸塩系重合体、

澱粉－アクリル酸グラフト共重合体、架橋ポリビニルアルコール系重合体、架橋ポリエチレンオキサイド系重合体、イソブチレン－マレイン酸系共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体、ポリ（メタ）アクリル酸塩系重合体、水溶性ポリビニルアルコール系重合体、水溶性ポリエチレンオキサイド系重合体および水溶性セルロース誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第14項記載の製法。

20. カルボキシル基含有ポリマーが、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体の分子間を金属イオンで架橋させてなるアイオノマー系樹脂である請求の範囲第19項記載の製法。

21. 加熱融着された請求の範囲第11項記載のポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子からなる発泡成形体。

22. 加熱融着された請求の範囲第12項記載のポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子からなる発泡成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L23/00, C08J9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L23/00-23/36, C08J9/16-9/236

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-170725, A (Japan Styrene Paper Co., Ltd.),	1, 4-6, 9, 10
Y	October 21, 1982 (21. 10. 82),	2, 3, 11-19, 21-22
A	Claim; page 2, upper left column (Family: none)	7, 8, 20
X	JP, 58-62024, A (The Fujikura Cable Works, Ltd.),	1, 4-6, 9, 10
Y	April 13, 1983 (13. 04. 83),	2, 3, 11-19, 21-22
A	Claim; page 2, upper left column to upper right column (Family: none)	7, 8, 20
Y	JP, 60-188435, A (Yuka-Badische K.K.),	11-19, 21, 22
	September 25, 1985 (25. 09. 85),	
	Claim; page 3, upper right column (Family: none)	
Y	JP, 4-331247, A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.),	9, 19
	November 19, 1992 (19. 11. 92),	
	Claim (Family: none)	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 24, 1997 (24. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 1, 1997 (01. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C 08 L 23/00, C 08 J 9/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C 08 L 23/00-23/36, C 08 J 9/16-9/236

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 57-170725, A (日本スチレンペーパー株式会社) 21. 10月. 1982 (21. 10. 82), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, ファミリーなし	1, 4-6, 9, 10
Y		2, 3, 11-19, 21-22
A		7, 8, 20
X	J P, 58-62024, A (藤倉電線株式会社) 13. 4月. 1983 (13. 04. 83), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄-右上欄, ファミリーなし	1, 4-6, 9, 10
Y		2, 3, 11-19, 21-22
A		7, 8, 20
Y	J P, 60-188435, A (油化バーディッシュ株式会社) 25. 9月, 1985 (25. 09. 85) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄, ファミリーなし	11-19, 21, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 97

国際調査報告の発送日

01.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松井 佳章

印

4 J

7 4 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 4-331247, A (西川ゴム工業株式会社) 19. 11月. 1992 (19. 11. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9, 19